

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-500068

(43)公表日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
B 3 2 B 9/00	A	9349-4F	
27/00	H	8413-4F	
B 6 5 D 65/40	D	0330-3E	
75/00		0330-3E	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 26 頁)

(21)出願番号 特願平7-501533  
 (86) (22)出願日 平成6年(1994)6月1日  
 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)2月2日  
 (86)国際出願番号 PCT/IB94/00132  
 (87)国際公開番号 WO94/29103  
 (87)国際公開日 平成6年(1994)12月22日  
 (31)優先権主張番号 1666/93-0  
 (32)優先日 1993年6月3日  
 (33)優先権主張国 スイス(CH)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP

(71)出願人 テトラ パック(スイス) ソシエテ ア  
 ノニム  
 スイス国シーエイチ - 1680 ロモン,  
 ソーン アンデュストリエル, ルート ド  
 ラ マヤルド(番地なし)  
 (72)発明者 ルーラン, アン  
 スイス国 シーエイチ - 1415 モロン  
 ディン, リュット ドゥ ゴセン(番地な  
 し)  
 (72)発明者 ヤコウ, エム. ベルトラン  
 スイス国シーエイチ - 1678 シビリエ  
 ツ(番地なし)  
 (74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54)【発明の名称】 気体および芳香バリア特性を備える包装ラミネート材

## (57)【要約】

すぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を有する、包装容器のための包装ラミネート材のような多層化材が開示されている。包装ラミネート材は第1のラミネート材ユニット(10a)と第2のラミネート材ユニット(10b)を有しており、これらは接着剤(11)からなる中間層を介して互いに接合されている。前記のラミネート材ユニットは剛固ではあるが、折り曲げ可能な芯層(12)と、これを取囲む熱可塑性プラスチックからなる層(13、14)を有しており、前記第2のラミネート材ユニットは熱可塑性プラスチックからなる可撓性に富んだ基材またはキャリア層(15)を有しており、該層(15)はその表面において、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用し、一般的化学式が $\text{SiO}_x$ を1.5から2.2の間の範囲にあるとして $\text{SiO}$ であらわされプラズマ化学蒸着法によって堆積されたシリコン酸化物からなる層(16)を担持している。 $\text{SiO}$ のバリア層を備えた可撓性に富むラミネート材もまた開示されている。

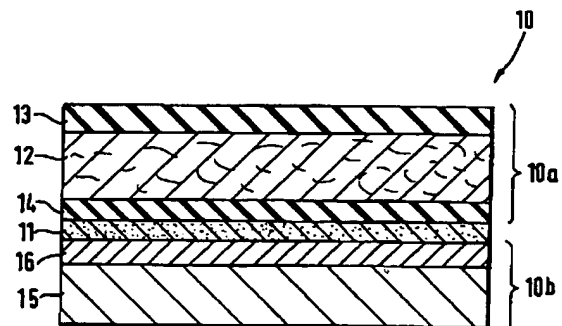


Fig. 5

## 【特許請求の範囲】

1. 液体食品を閉込めるためのパッケージにして、液体食品のための封入容器を形成する形状とされた可撓性に富むラミネート材を有し、該ラミネート材は、 $x$ が1.5から2.2の範囲内にあるとして $\text{SiO}_x$ からなる第1の層と、前記第1の層が接合される可撓性に富んだ熱可塑性プラスチック材からなる第2の層とを備え、前記第2の層はその隣接部分間に1つのシール部を備えたシーム部を有してシールされた封入容器を形成しているパッケージ。

2. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記ラミネート材はこれを折り曲げてシールされた封入容器を形成するための折り目線を有していることを特徴とするパッケージ。

3. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記第1の層は真空中で気化された有機シリコン化合物と酸素の混合物から形成されていることを特徴とするパッケージ。

4. 請求項3に記載のパッケージにおいて、前記有機シリコン化合物がヘキサメチル・ダイシロキサンであることを特徴とするパッケージ。

5. 請求項4に記載のパッケージにおいて、前記第1の層がPECVD法（プラズマ励起化学蒸着法）によって形成されていることを特徴とするパッケージ。

6. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記第2の層がポリエチレンであることを特徴とするパッケージ。

7. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記シール部が熱シール部であることを特徴とするパッケージ。

8. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記第1の層が前記パッケージの内側において露出していることを特徴とするパッケージ。

9. 請求項1に記載のパッケージにおいて、前記ラミネート材は熱可塑性材料からなる第3の層を含んでおり、前記第1の層は前記第2および第3の層の間にあることを特徴とするパッケージ。

10. 予め形成されたパッケージブランクであって、 $x$ が1.5から2.2の間の範囲にある $\text{SiO}_x$ からなる第1の層と該第1の層が接合された可撓性に富む

熱可塑性材料よりなる第2の層とを有する可撓性ラミネート材を包含し、該ラミネート材はその折り曲げを容易にするための折り目線を有しており、前記第1の層は前記折り目線によって変形されており、そして前記ラミネート材は、更に折り曲げられていたみ易い食品製品のためのシールされた容器を形成するとき前記ラミネート材をシールする手段を包含する予め形成されたパッケージブランク。

11. 請求項10に記載の予め形成されたパッケージブランクにおいて、シーリングのための前記手段は熱可塑性熱シールを含んでいることを特徴とする予め形成されたパッケージブランク。

12. 請求項10に記載の予め形成されたパッケージブランクにおいて、前記第1の層は成形された時のパッケージの内側表面を形成するブランクの側上にあることを特徴とする予め形成されたパッケージブランク。

13. 請求項10に記載の予め形成されたパッケージブランクにおいて、前記ラミネート材は熱可塑性材料からなる第3の層を含んでおり、前記第1の層は前記第2および第3の層間にあることを特徴とする予め形成されたパッケージブランク。

14. 請求項10に記載され、前記第1の層がPECVD法により形成されていることを特徴とする予め形成されたパッケージブランク。

## 【発明の詳細な説明】

気体および芳香バリア特性を備える包装ラミネート材

### 技術分野

本発明は包装ラミネート材に関するものであり、より具体的には食料品を包装するためのラミネート材にして改良されたバリア特性を備えたラミネート材に関するものである。

### 発明の背景

柔軟性に富んだ包装ラミネート材は多年にわたって食料品を包装するために用いられてきた。たとえば、牛乳はラミネート板紙にして両側にポリエチレンのコーティングを有するラミネート部材から作られたカートンにより包装されているが、この場合カートンの表面は互いに熱シールされて所望の形状のカートンが形成される。オレンジジュースのような幾つかの食品はカートンの壁を通しての酸素の貫通のためにそれらの栄養学的価値を失ってしまう。カートンへの酸素の侵入を減じて、ビタミンCのような栄養素の劣化を最小にするため、ラミネート材にはアルミニウムフویل（箔）の一層を添加してやるのが普通である。アルミニウムフویلはバリア材料としては有効であるが、それを使用するという事は環境上の問題を誘起せしめる。アルミニウムフویلにかわる実的な代替物にしてすぐれた酸素、ガスおよび芳香バリア特性を備えつつ、しかも使用後に容易に廃棄可能なものを開発する種々の試みがなされてきた。

食品を包装するプロセスにおいて、カートンブランク（素材）は1つまたはそれ以上の折り曲げ線に沿って折り曲げることにより同カートンが適正な形状にされ、包装材からなる重なり合い部分が形成され、適当な接着剤を添加するかまたは熱可塑性層を互いに熱シーリングすることによりシール部を形成させることが可能である。ラミネート材に折り目をつけるという事はラミネート材に応力を誘起させるが同応力は漏洩を誘起せしめるか、または少なくともラミネート材を十分に弱化させ、その後の取扱い中にカートンの漏洩をもたらす可能性がある。

### 発明の目的および概要

従来のバリアラミネート材の欠陥に鑑みて、本発明の1つの目的はすぐれたバ

リア特性を有する包装ラミネート材を提供することである。

本発明の別の目的は包装ラミネート材にして、可撓性にすぐれ、通常の包装機械を用いてパッケージへと容易に形成可能なラミネート材を提供することである。

別の目的は環境に害を与えることなく容易に廃棄可能な包装ラミネート材を提供することである。

これらの目的はラミネート材の基材の上に化学的プラズマ蒸着によりシリコン酸化物の層を添加したラミネート材によって達成される。堆積されるシリコン酸化物は一般組成が $\text{SiO}_x$ であらわされるものであり、 $x$ は1.5から2.2の間の範囲内にある。

プラズマ励起化学蒸着法（PECVD法）は既知の手法であり、同手法は本発明にかかり適用される時には、例えばテトラメチル・ダイシリオキセン

（TMDSO）またはヘキサメチル・ダイシリオキセン（HMDSO）のような気化された有機シリコン化合物と、不活性ガス（例えばヘリウム）および酸素ガスの混合物が真空チャンバ内に送給され、そこでプラズマが点火されると、前記気化したシリコン化合物が酸素と反応し、関連するシリコン酸化物化合物が形成され、該化合物が真空チャンバ内の冷却された基板すなわち芯層へと堆積または化学的に結合される。

真空チャンバ内に送給されるガス混合物内の酸素の量を規制することにより、真空チャンバ内の化学反応をコントロールして、このようにして形成されたシリコン酸化物が $\text{SiO}_x$ なる化学式（ただし $x$ は1.5より小さな値から2.5を大幅に上まわる値迄変化する）を占めるようにしてやることが可能である。本発明によれば、前記化学反応は $x$ が1.5と2.2の間にくるようにコントロールされているが、この範囲の $x$ においては形成されたシリコン酸化物化合物が酸素ガスおよび芳香バリア並びに包装ラミネート材にとって価値のある他の特性値に関して最適な特性を示すことが証明されている。

上記化学プラズマ蒸着プロセスのコントロールは、シリコン酸化物化合物が直接基板の表面上に形成され、その際の化学反応の収量が例えば45%のごとく高くなるように、かつまたかくして形成された基板または芯層上のシリコン酸化物

層の緊密性がバリアの観点からして十分高くなり、シリコン酸化物層を極めて薄く作っても所望のバリア特性が失なわれなくようにすることが出来るように行なわれている。好ましい基板ないし基材はポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリエチレン・テレフタレート（PET）のような可撓性に富んだ熱可塑性材料である。

PECVD法によって形成されたシリコン酸化物層は破壊する迄にかなりの伸びに耐えることが出来る。このことはシリコン酸化物層をラミネート材内に組込んで液体食品を封入包装する時には特に重要な特性である。典型的には、前記包装ラミネート材はパッケージを形成するための曲げ、折り返しを容易にするためラミネートの表面内に形成された折り曲げ線を備えている。破壊せずに変形出来るシリコン酸化物層の能力によりこれら折り曲げ線に沿っての漏洩は発生しない。プラズマ励起化学蒸着によって形成された薄膜のシリコン酸化物層は液体食品を封入包装するのに特に有用である。

#### 図面の簡単な説明

本発明の好ましい実施例を以下の付図に従って説明する。

第1図は通常の $\text{SiO}_x$ とポリエチレンのラミネート材並びに本発明の $\text{SiO}_x$ ラミネート材に対する伸び率と酸素透過率の関係を示すグラフである。

第2図は本発明に係る $\text{SiO}_x$ バリア層厚味と酸素透過率の関係を示すグラフである。

第3図は本発明に係る折り曲げ線部を備えた包装ラミネート材の平面図、

第4図は第3図の線4-4に沿って眺めたラミネート材の拡大された横断面図

、

第5図は本発明の第1の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

、

第6図は本発明の第2の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

、

第7図は本発明の第3の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

、

第8図は本発明の第4の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

第 9 図は本発明の第 5 の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図

第 10 図は本発明の第 6 の実施例に係る包装ラミネート材を図式的に例示する図、

第 11 図は本発明の第 7 の実施例に係る包装ラミネート材を示す図、

第 12 図は  $\text{SiO}_x$  層が直接製品と接触している実施例をそれぞれ示す。

#### 好ましい実施例の説明

PECVD 法を利用して基材上に薄膜を形成する種々のプロセスが知られている。米国特許第 4, 888, 199 号は制御条件下にあるプラズマを利用して基材の表面上に薄膜を堆積するプロセスを記述している。プラズマは囲まれた反応チャンバ内において形成されており、該チャンバ内には基材が配置され、薄膜がその表面上に堆積される。前記基材は金属、ガラスまたはある種のプラスチックから形成させることが可能である。空気は高真空度が得られる迄チャンバからポンプで吸出される。例えば、ヘキサメチルダイシロキセンのような有機シリコン化合物が酸素およびヘリウムとともにチャンバ内に導入され、かくしてシリコン分子および酸素分子が基材の表面上に堆積される。得られる膜は前記特許第 4, 888, 199 号によれば極めて硬質であり、ひっかき傷がつきにくく、光学的に透明であり、可撓性に富んだ基材に良好に付着する薄膜であるとされている。この特許の開示事項はその全容がここで組入れられている。米国特許第 5, 224, 441 号には改良された PECVD 法プロセスが記述されており、この特許もまたその全容が本発明に組入れられている。この特許に記載されたプロセスにおいては、シリコン酸化物が堆積される基材は約  $20^\circ\text{C}$  の温度に保持されており、基材はポリエチレンテレフタレート (PET) またはポリカーボネート樹脂から形成することが出来る。上記特許には、シリコン酸化物膜をして厚味が  $100 \text{ \AA}$  (オングストローム) ~ 約  $400 \text{ \AA}$  ( $0.0004 \text{ mils}$  乃至約  $0.0016 \text{ mils}$ ) であり、基材は厚味が  $1.25 \times 10^5 \text{ \AA}$  ~  $2.5 \times 10^5 \text{ \AA}$  (約  $0.5$  乃至  $1 \text{ mil}$ ) の食品包装用途のものであると記載されている。



牛乳およびジュースのような液体状食品は現在ラミネート化された包装材料から形成されたカートンによりパッケージされている。このパッケージは、ゲブル（切妻）トップカートンまたはテトラブリクパッケージのような長方形パッケージの形態のものとすることが出来る。ゲブルトップのカートンは予め切れ目を入れたブランクから形成されており、このブランクは充填機械へと供給され、該機械はブランクを折り曲げるとともに、折り目をシールしてカートンを形成し、同カートンをして液体状食品で充満し、同カートンのトップを閉じてシールする。

長方形パッケージは包装材からなるロール材を徐々にチューブへと形成し、液体状食品で充満し、熱シーリングにより閉じることで形成してやることが出来る。両方の場合において、包装材料にはそれを予めえがかれた線に沿って折り曲げ易くするために折り曲げ線が提供されている。

ゲブルトップのカートンを形成するための慣用ブランク2が第3図および第4図に示されている。ブランクは包装材料の連続ウェブから形成されており、単一のブランクは第3図内の寸法L部に対応している。折り曲げ線4は刻印加工または他の方法でカートンの内側表面となるべき表面に形成される。ラミネート化されたブランク2は紙または板紙6の芯層6と、典型的にはアルミニウム箔であるバリア層8とを有している。ブランク2はまた低密度ポリエチレン（LDPE）からなる内側製品接触層10とLDPEからなる外側層12（第4図）とを有している。折り曲げ線4は内側LDPE層10、バリア層8および芯層6内に凹部を誘起せしめる。ブランク2がカートンへと折り曲げられ、閉じられると、部分14（第3図）は121℃（250°F）から260℃（500°F）の間の温度で熱シールされ、内側および外側LDPE層が互いに接着される。

$\text{SiO}_x$ の薄肉コーティングはプラズマ励起化学蒸着法（PECVD法）によって熱可塑性基材上にコーティングされた時に有効な酸素バリアを提供するということが見出されている。この $\text{SiO}_x$ コーティングは慣用の化学蒸着法によって形成されるシリコン酸化物コーティングよりも高い延性を備えている。本発明に係る $\text{SiO}_x$ の層を含んだ包装ラミネート材はバリア層内にクラックや孔を生



ずることなく、通常の包装機械上で折り曲げ、熱シールしてやることが可能である。

第1図に示すように、PECVD法で作成されるシリコン酸化物コーティングは該シリコン酸化物コーティング内にクラックが生じて漏洩を生じさせる迄に実質的な量の伸びに耐えることが出来る。第1図のデータを提供するために試験された特定のラミネート材はプラズマ励起化学蒸着法により堆積されたシリコン酸化物のラミネート材であり、平均厚味は200 Åであった。基材は12 μmの厚味を有するポリエステルのシートであった。第1図に示すように、これと実質的に同一の厚味を有し蒸着法で作成されたコーティングは実質的に酸素透過率を増

大させることなく耐えられる伸び量はより小さくなっている。これはプラズマ励起化学蒸着法においてはコーティングと基材の間には化学結合が生じているのに対して、慣用の蒸着法においてはそれが生じていないためであると説明出来るように思われる。

薄肉のシリコン酸化物を作成することが望ましい。何故ならば、薄肉の範囲ではコーティングプロセスをより迅速に進めることが出来るからである。また、基材上のコーティングの厚味が大きいと、ラミネート材がカーリングを起し易く、これは後で製造をより困難にするからである。

第2図はラミネート材の酸素透過率とシリコン酸化物層の厚味との関係をグラフにあらわした図である。約50 Å以下ではシリコン酸化物は十分に基材を被覆していないので酸素に対する実質的なバリアの作用を果していない。1000 Åを超えると透過率が增大しているのは内部応力が形成された結果のためと考えられる。好ましくは、上記SiO<sub>x</sub>層は50 Åから500 Åの間の厚味を備えている。

プラズマ励起化学蒸着法により製造されたSiO<sub>x</sub>バリア層を液体状食品のための包装ラミネート材として利用するためにはある種の付加的層が含まれるべきである。

本発明の包装ラミネート材の1つの好ましい実施例が第5図に示されている。ラミネート材10は2つの予め製造されたラミネート材10aおよび10bを有



しており、これらは接着剤からなる中間層11によって互いに永久的に結合される。第1のラミネート材10aは紙または板紙12からなる剛固ではあるが折り曲げ可能な芯層12と、熱シール可能なLDPEよりなる2つの外側層13および14とを有している。

第2のラミネート材10bは基材ないしキャリア層15を備えており、該層上には薄肉の $\text{SiO}_x$ 層16がPECVD法によって堆積されている。前記層16は酸素ガスおよび芳香バリアとして作用しており、一般式がxを1.5~2.2として $\text{SiO}_x$ であらわされるシリコン酸化物からなっている。PECVD法によって基材またはキャリア層15上に堆積されるシリコン酸化物層16は50~500Åの厚みを有しており、該厚みは包装ラミネート材10に所望の酸素ガス

およびバリア特性を付与している。基材またはキャリア層15はLDPE層13とともに液状食品のための包装を形成すべく121℃~260℃の温度で熱シール可能な可撓性熱可塑性材料である。例えば、キャリア層15はLDPEから形成することが可能である。

包装ラミネート材10は第1のラミネート材10aと第2のラミネート材10bをしてこれらウェブ間に適用される接着剤で互いに接合し、完成された包装ラミネート材10を形成することにより作成される。

第6図は本発明に係る包装ラミネート材の別の実施例であって、折り目形成およびシーリングの際すぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示すラミネート材の実施例を示す。包装ラミネート材20は互いに中間の接着剤層21によって永久的に接合される第1のラミネートユニット20aおよび第2のラミネートユニット20bを有している。第1のラミネートユニット20aは紙または板紙からなる剛固ではあるが折り曲げ可能な層22と外側のLDPE層23および24を有している。

第2のラミネート材ユニット20bは基材またはキャリア層25を有しており、該層は例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、アモルファスポリエステル、2軸配向したポリエステルまたはポリプロピレンのような可撓性プラスチックからなっており、ラミネート材ユニット20aと対面する側上において、一

般式が $x$ を1.5~2.2として $\text{SiO}_x$ であらわされるシリコン酸化物からなる酸素ガスおよび芳香バリア層26を担持している。基材またはキャリア層25の他方の側は熱可塑性プラスチックからなる外側層27を有しており、該層27はラミネート材20aの外側熱可塑性層23内の熱可塑性プラスチックと121℃~260℃の間の温度で熱シール可能であり、中間の接着剤層28の助けを借りて基材またはキャリア層25に接合される。

この実施例に係るラミネート材20においては、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用するシリコン酸化物の層はPECVD法によって作成されており、50~500Åの厚味、好ましくは100~200Åの厚味を備えている。この厚味は、包装ラミネート材から作られる包装容器に所望の酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与するのに十分な厚味である。

包装ラミネート材20は予め作成されたラミネート材ユニット20aのウェブと予め作成されたラミネート材ユニット20bのウェブをして、完成された包装ラミネート材20を形成するべくこれら2つのウェブ間に適用された接着剤層により互いに接合せしめることにより製造することが出来る。

第7図は折り曲げ形成およびシーリングの際すぐれた酸素ガスおよび芳香バリアを示す包装物を製造するための、本発明に係る包装ラミネート材の別の実施例を示す。この包装ラミネート材30は、互いに中間の接着剤層31によって永久的に接合される第1のラミネート材ユニット30aおよび第2のラミネート材ユニット30bを有している。第1のラミネート材ユニット30aは、紙または板紙からなる剛固ではあるが折り曲げ可能な芯層32と、熱可塑性プラスチック33および34からなる外側の包囲層を有している。

第2のラミネート材ユニット30bは、プラスチックからなる基材またはキャリア層35を有しており、該層はラミネート材ユニット30aから離れる方の側上において、一般式が $x$ を1.5~2.2として $\text{SiO}_x$ であらわされるシリコン酸化物からなる酸素ガスおよび芳香バリアとして作用する層36を担持している。このシリコン酸化物層36はラミネート材ユニット30aの外側熱可塑性プラスチック層33内の熱可塑性プラスチックと熱シール可能な外側熱可塑性プ



ラスチック層38によって覆われており、該層38はまた中間の接着剤層38を介してシリコン酸化物層36に接合されている。

包装ラミネート材30と第6図の包装ラミネート材20の異なる点は第2のラミネート材ユニット30bが第1のラミネート材ユニット30aにラミネート化される際シリコン酸化物層36が第1のラミネート材ユニット30aから離れるように対面しているという点である。しかしながら、包装ラミネート材20の場合と同様に、シリコン酸化物層36はプラズマ励起化学蒸着法によって製造されており、50～500Åの厚みを有している。この厚味は包装ラミネート材から作成された包装容器にすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与するのに十分なものである。

第8図は折り曲げ作用および熱シーリングの際すぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示す包装物を製造するための本発明に係る包装ラミネート材の更に別

の実施例を示している。包装ラミネート材40は中間接着剤層41によって互いに永久的に接合される第1のラミネート材ユニット40aと第2のラミネート材ユニット40bとを有している。

第1のラミネート材ユニット40aは、例えば発泡または伸延ポリエチレン、発泡または伸延ポリプロピレンまたは無機材充填ポリプロピレンのような熱シール可能なプラスチック材からなる剛固ではあるが折り曲げ可能な芯層42と、熱シール可能な熱可塑性プラスチックにして前記芯層42に対して熱シーリングによって接合可能なプラスチックからなる外側の包囲層43とを含んでいる。

第2のラミネート材ユニット40bは基材またはキャリア層44を有しており、該層は例えばポリエステルまたはポリプロピレンのような第1のラミネート材ユニット40aの外側熱可塑性プラスチック層43に熱シール可能な熱可塑性プラスチックからなるとともに、第1のラミネート材ユニット40aと対面する側上において層45を担持している。この層45は酸素ガスおよび芳香バリアとして作用しており、一般化学式が $x$ を1.5～2.2として $SiO_x$ であらわされるシリコン酸化物からなっている。

この実施例のラミネート材40においては、酸素ガスおよび芳香バリアとして

作用するシリコン酸化物の層45はプラズマ励起化学蒸着法によって製造されており、包装ラミネート材40から製造される包装容器にすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与するに十分な50~500Åの厚みを有している。

第9図は紙または板紙の芯層を有していないバッグタイプのパッケージを製造するための本発明に係る包装ラミネート材50を図式的に例示している。包装ラミネート材50は第1の予め製造されたラミネート材ユニットまたは可撓性プラスチックフィルム50aと、互いに中間接着剤層51によって永久的に接合された第2の予め製造されたユニット50bとを有している。前記第1のラミネート材ユニットまたはプラスチックフィルム50aは通常の熱シーリング機械において121℃~260℃の温度で熱シールすることの出来る例えばポリエステル、ポリエチレンまたはポリプロピレンのような柔軟性に富む熱シール可能な熱可塑性プラスチックの単一層からなっている。第2のラミネート材ユニット50bは基材またはキャリア層52を有しており、該層はそのラミネート材ユニット50

aと対面する側において、一般化学式が $x$ を1.5~2.2として $SiO_x$ としてあらわされるシリコン酸化物からなり酸素ガスおよび芳香バリア層として作用している層53を担持している。基材またはキャリア層52は前記第1のラミネート材ユニット50a内の熱可塑性層に対して121℃~260℃の温度で熱シール可能な可撓性熱可塑性プラスチックからなっている。例えば、キャリア層52はポリエステル、ポリエチレンまたはポリプロピレンから形成されることが可能である。

この実施例のラミネート材50においては、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用する層53はプラズマ励起化学蒸着法によって製造されており、包装ラミネート材50から製造されたバッグパッケージに所望の酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与する50~500Åの厚みを有している。

包装ラミネート材50は第1のラミネート材ユニット50aの熱可塑性プラスチック層を第2のラミネート材ユニット50bへとこれら2つのユニット間に適用される接着剤層51を介して接合せしめることにより製造される。ラミネート材50は層50a内にかつバリア層53内に部分的に成形用折り曲げ線を含んで



いる、前述のパッケージへと成形可能である。これらの線はラミネート材を予め定められた線に沿って折り曲げることを容易ならしめている。ラミネート材50の全ての層が可撓性に富んでいるので、このラミネート材は可撓性壁パッケージを製造するのに用いることが可能である。

第10図は包装容器内で用いられるシーリングストリップを製造するための本発明に係る包装ラミネート材を図式的に例示している。包装ラミネート材60は第1のラミネート材ユニット60aと第2のラミネート材ユニット60bを有しており、これらのユニットは互いに中間の接着剤層61を介して永久的に接合されている。

第1のラミネート材ユニット60aはポリエチレンから形成されている。第2のラミネート材ユニット60bは例えばポリエステル、2軸配向したポリエステルまたはポリプロピレンのようなプラスチックからなる基材またはキャリア層62を有しており、該層は第1のラミネート材ユニット60aから遠去かるほうの側において、一般的化学式が $x$ を1.5~2.2として $SiO_x$ であらわされ

るシリコン酸化物からなり、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用するバリア層63を担持している。シリコン酸化物層63は例えばポリプロピレンのような熱可塑性プラスチック64の外側層にして中間の接着剤層65によってシリコン酸化物層63に接合される外側層によって被覆されている。

シリコン酸化物の層63はPECVD法によって作成されており、包装ラミネート材60に所望の酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与している50~500Åの厚味を有している。包装ラミネート材60は第1のユニット60aの熱可塑性プラスチック層と第2のラミネート層ユニット60bをこれらユニット間に適用される接着剤層51を介して互いに接合させることにより製造される。

第11図はすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示す包装ラミネート材を製造するための、本発明に係る包装ラミネート材を示している。包装ラミネート材70は第1のラミネート材ユニットまたはプラスチックフィルム70aと、第2のユニットにして中間の接着剤層71によって互いに永久的に接合される第2のラミネート材ユニット70bとを有している。第1のラミネート材ユニット7

0 aは例えば発泡または伸延ポリプロピレン、発泡または伸延ポリエステルまたは無機物充填ポリプロピレンのような可撓性に富んだかまたは折り曲げ可能な熱可塑性プラスチック材を有している。

第2のラミネート材ユニット70 bは第1のラミネート材ユニット70 a内の熱可塑性プラスチックと熱シール可能な熱可塑性プラスチックからなる基材またはキャリア層72を有している。第2のユニット70 bの第1のラミネートユニット70 aと対面する側は層73を担持しており、該層は一般的化学式が $x$ を1.5~2.2として $SiO_x$ であらわされるシリコン酸化物からなり、酸素ガスおよび芳香バリアとして作用している。

シリコン酸化物層73はプラズマ励起化学蒸着法によって製造されており、包装ラミネート材70に所望の酸素ガスおよび芳香バリア特性を付与する50~500 Åの厚味を備えている。

前記包装ラミネート材70は第1のラミネート材ユニット70 aと第2のラミネート材ユニット70 bをしてそれらの間に適用される中間の接着剤層71を介して互いに接合せしめることによって製造される。

第12図は $SiO_x$ 層がパッケージの内部の製品と直接接触している実施例を示している。この実施例においては、包装ラミネート材80はベース層81を含んでおり、該層は紙、発泡芯、PET、ポリアミド、ポリエチレンまたはポリプロピレンのような可撓性のある適当な材質のものとすることが出来る。ベース層81の外側はLDPE層82によって被覆されている。ベース層の内側において、LDPEの層83は第5図の層15および16に関して前述したごとく、 $SiO_x$ の薄肉コーティング84を備えている。前記LDPE層83は適当な接着剤によってベース層に接合してやることが可能である。

$SiO_x$ コーティングまたは層84はラミネート材が折り曲げられ、熱シールされて容器を形成する時に同ラミネート材の内側に露出されるので、 $SiO_x$ 層84は容器の中身と直接接触することになる。ラミネート材が食品製品に対して用いられる時には、 $SiO_x$ 層84はこの目的のために許容出来る材質である。何故ならば同層は食品内容物に何らの有害な作用を及ぼさないからである。



SiO<sub>x</sub>層84の厚味が小さいために、ラミネート材が慣用の包装機械において121℃～260℃(250°F～500°F)の熱シーリング温度で折り曲げられ、成形される時に外側層82と内側層83の間には強固な熱シール結合が形成される。包装ラミネート材80を用いて結合部を形成する別の方法は熱をSiO<sub>x</sub>層84中に伝達してやる必要無くLDPE層83の軟化を誘起せしめる超音波加熱を採用することである。

第12図の実施例に係る好ましい包装ラミネート材の一例として述べると、外側LDPE層は約15μm(ミクロン)の厚味を有し、内側LDPE層は約15μm(ミクロン)の厚味を有している。ベース層81が存在するならば同層は15μm～200μm(ミクロン)の厚味を備えているべきである。SiO<sub>x</sub>層84は50～500Åの厚味を備えているべきである。これらの厚味の層を有しているラミネート材は良好なバリア特性を有し、漏洩を生ずることなく熱シーリングによりパッケージに成形されることが可能である。

かくして、本発明によれば、例えば欧州特許第0,378,990号に示されるような従来技術に特有な種類の付随的問題点および欠点を生ずることなく、すぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を示す、導入部で説明したタイプの包装ラ

ミネート材が実現される。特に、プラズマ化学蒸着法によって製造されるシリコン酸化物を含んだ包装ラミネート材にして、該酸化物は50～500Åとわずかな厚味しかなくとも、折り曲げ成形によりすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を有する包装容器の製造を可能としている包装ラミネート材が実現される。

本発明は特定のラミネート構造と関連して説明されてきたが、同発明は当然のことながらそのような構造にのみ限定されるものではない。付記された請求の範囲に規定された本発明の概念の精神および範囲から離脱することなく、基材またはキャリア層および芯層の両者に関してここに述べた以外の他の材質を選定することは可能であり、当業者にとっては自明のことである。例えば、ここに開示した発明概念の範囲内において、基材またはキャリア層のための材質として所望に応じて耐脂性の紙からなる層を採用することが可能である。

本発明のラミネート材は50Åのごとく小さな厚味でも有効であり、好ましく



は200Åの厚味において有効なガスバリア層を備えている。薄肉コーティングの利点は主としてそれらの内部応力を低く出来ることに関連するすぐれた機械的特性に存する。このことは薄肉コーティングはこの明細書において説明したように、折り曲げにより成形される容器の場合には特に重要となってくるクラック発生に対する良好な抵抗を備えているということを意味している。そのような容器のコーナおよび折り曲げられたエッジは特に鋭敏な領域であり、より厚肉のコーティングを備えた材質を用いるとパッケージのこれらの部分においてクラックが生じ、その結果バリア特性が失なわれることになる。これと対比して、本明細書において開示したような薄肉コーティングは十分に柔軟性および伸延性に富んでいるので、材料を包装容器へと転換しても、最も露出する領域においてさえクラッキングまたは破損を生ずる危険が無い。薄肉コーティングの内部応力が低いということはまたこれらの材料がそらないという特性に反映されている。プラスチックフィルム上に厚肉コーティングを適用すると、以後のラミネート材製造プロセス中に種々の問題点を誘起せしめる可能性がある。

最後に、本発明に係る包装ラミネート材はすぐれた酸素ガスおよび芳香バリア特性を有することに加えて、同ラミネート材はまたそれが非攻撃タイプのものであるという利点を有している。すなわち包装ラミネート材のシリコン酸化物層は

果物ジュースのような特に貯蔵に敏感なパッケージの中味と直接接触しても、その芳香の中味や基本的オイルというものを、この種の中味ではかなり発生しがちであるが、「攻撃」するすなわち劣化させるということが無い。

【図1】

[CC/M2.24H1.0ATM]

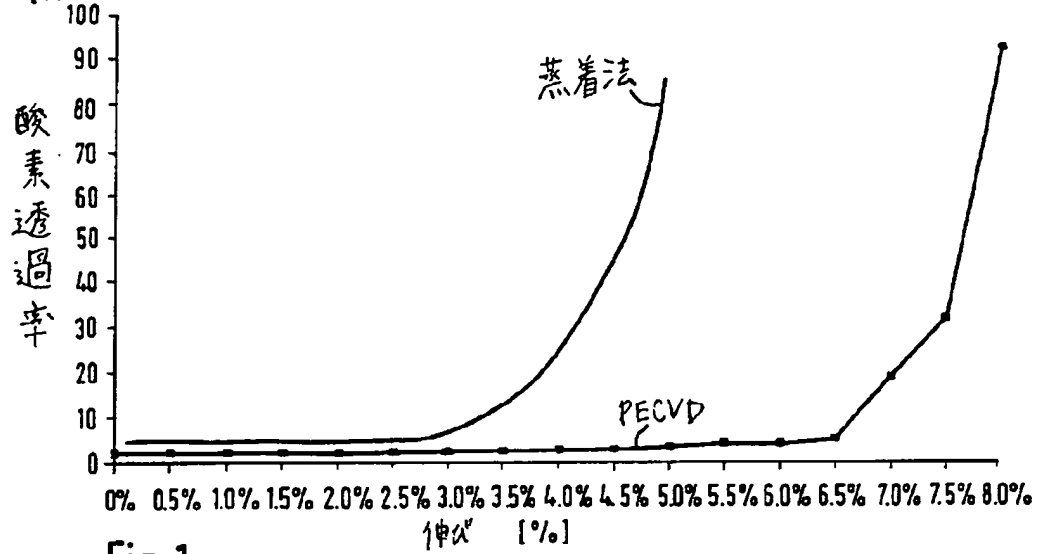
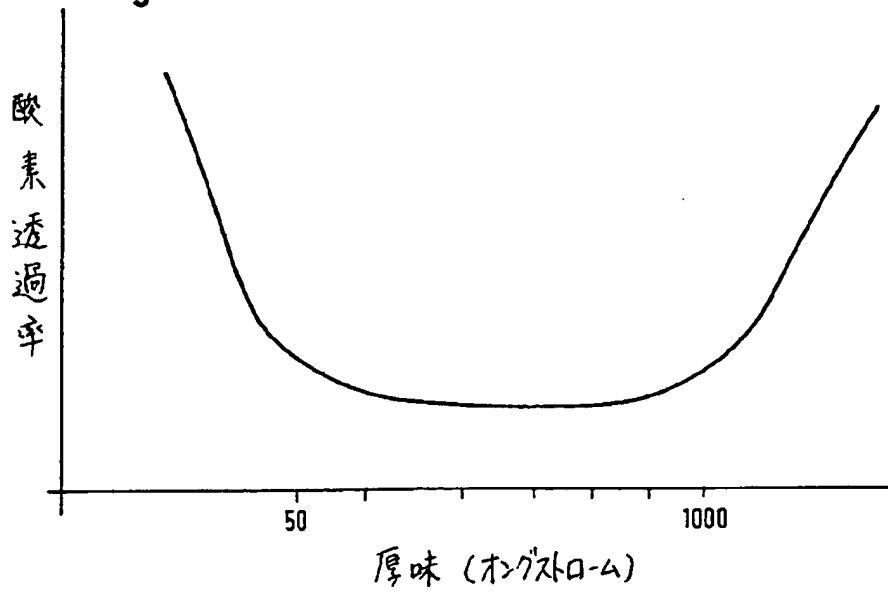


Fig. 1

【図2】

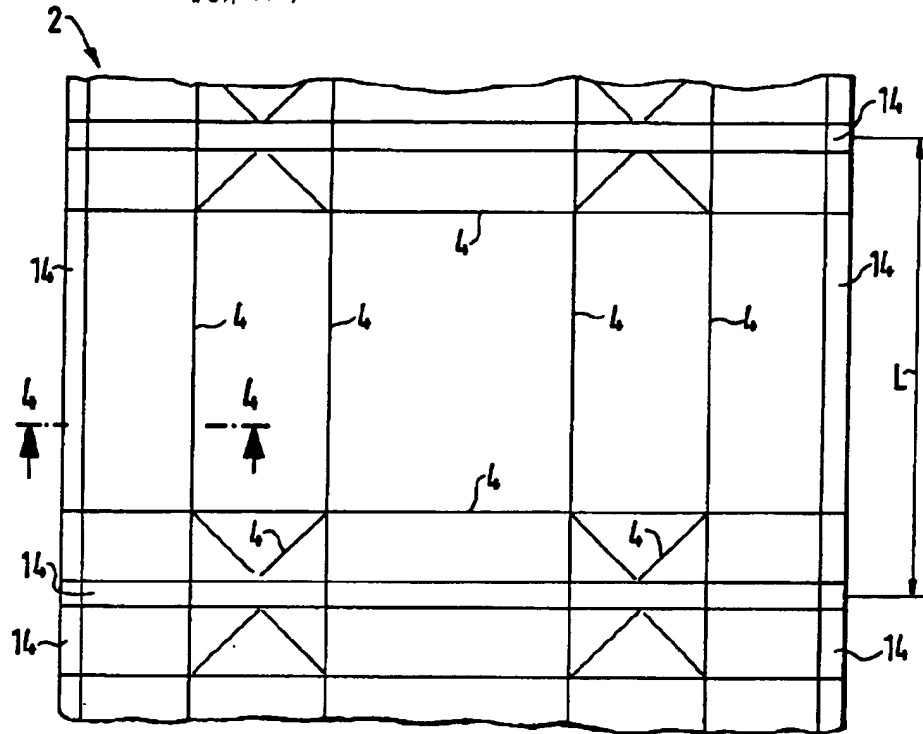
Fig. 2



【図3】

Fig. 3

従来技術



【図4】

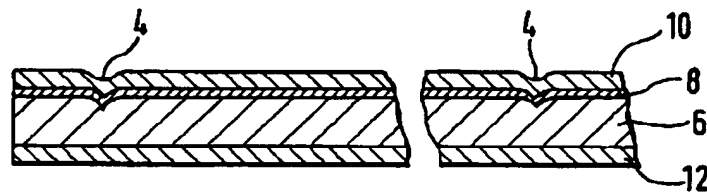


Fig. 4

従来技術

【図5】

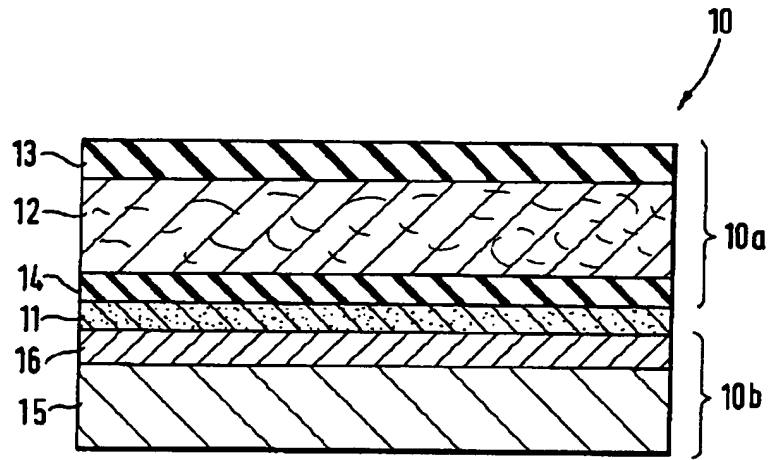


Fig. 5

【図6】

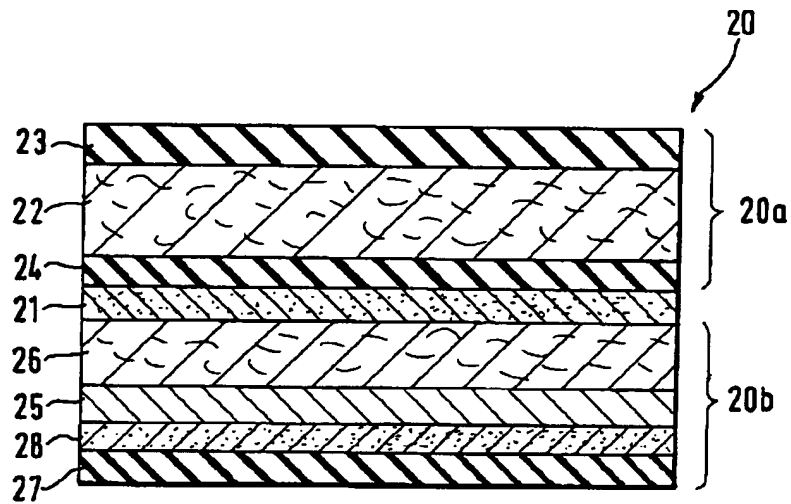
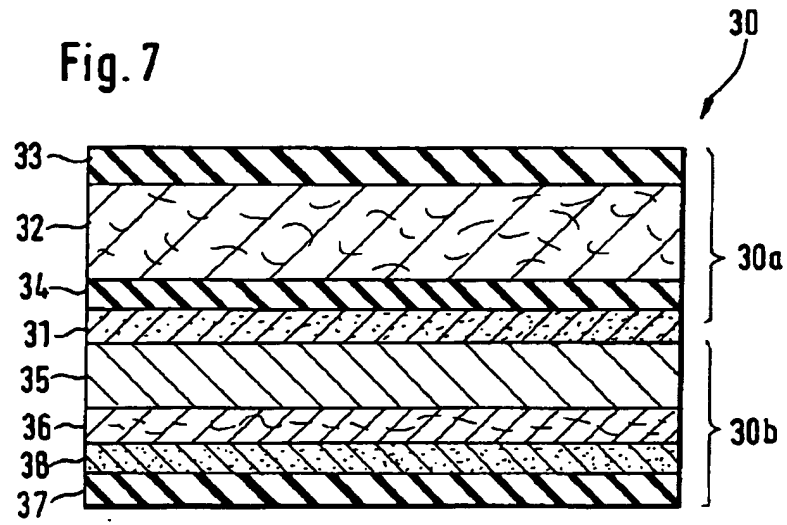
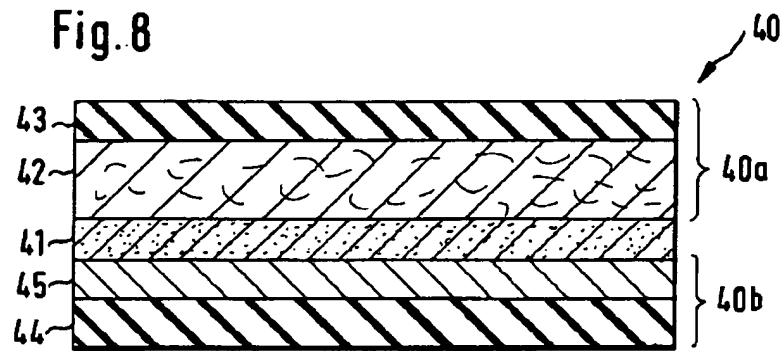


Fig. 6

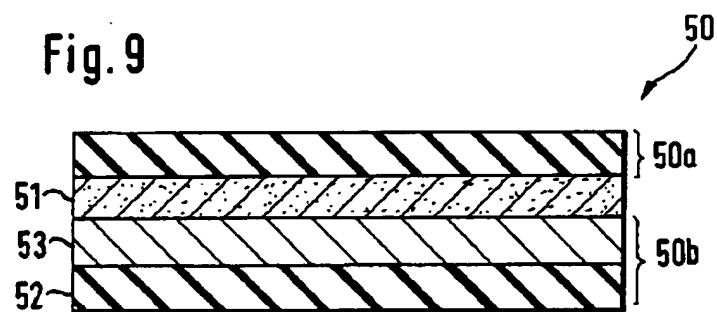
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

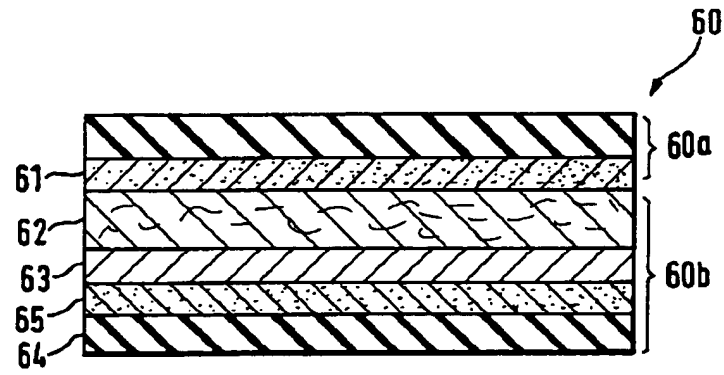


Fig.10

【図11】

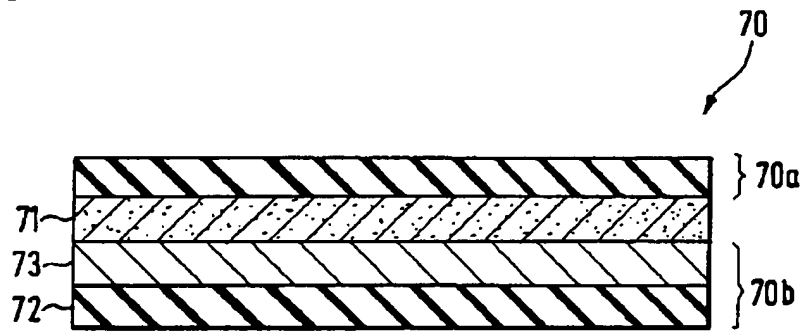


Fig.11

【図12】

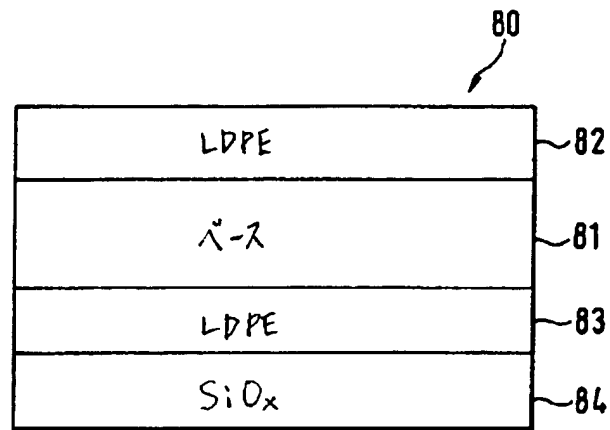


Fig. 12

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No. PCT/IB 94/00132		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 B32B27/08 B65D65/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 B32B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 378 990 (TETRA PAK HOLDINGS & FINANCE S.A.) 25 July 1990 cited in the application	1,2,7-13
Y	see the whole document	3-6,14
X	EP,A,0 385 054 (TETRA PAK HOLDINGS & FINANCE S.A.) 5 September 1990	1,2,6,7, 9-11,13
Y	see the whole document	3-5,14
X	DE,A,41 30 538 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 19 March 1992 see page 2, line 3 - line 5; claims 1,6; figure see page 3, line 23 - line 33 see page 4, line 43 - line 50	1,6,7,9
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"B" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)</p> <p>"O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 10 August 1994		Date of mailing of the international search report 30.08.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pamies 011e, S



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Invent. of Application No  
 PCT/IB 94/00132

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 9320, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-164006 (20) & JP,A,5 096 688 (TOYODO KK) 20 April 1993 see abstract	3,5,6,14
A	---	4
Y	WO,A,93 06258 (THE BOC GROUP, INC.) 1 April 1993 see abstract: claim 10 see page 5, line 7 - line 14 see page 7, line 5 - line 20 & US,A,5 224 441 (...) cited in the application	4
Y	US,A,5 041 303 (WERTHEIMER ET AL.) 20 August 1991 see the whole document	3-5,14
P,X	EP,A,0 545 856 (ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG) 9 June 1993 see page 3, line 26 - line 40; claims 1-5,12; examples see page 4, line 47 - line 48 see page 5, line 18 - line 37	1,6,7,9
P,A	DATABASE WPI Week 9418, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-148038 (18) & JP,A,6 093 120 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 5 April 1994 see abstract	1,3-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No.

PCT/IB 94/00132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0378990	25-07-90	AU-B- 617233	21-11-91
		AU-A- 4783990	19-07-90
		CA-A- 2007483	11-07-90
		JP-A- 2233244	14-09-90
		SE-A- 8900082	11-01-89
EP-A-0385054	05-09-90	SE-B- 468082	02-11-92
		AU-B- 622258	02-04-92
		AU-A- 4784090	19-07-90
		CA-A- 2007482	11-07-90
		JP-A- 2245326	01-10-90
		SE-A- 8900080	11-01-89
		US-A- 5122410	16-06-92
DE-A-4130538	19-03-92	US-A- 5232755	03-08-93
WO-A-9306258	01-04-93	US-A- 5224441	06-07-93
		AU-A- 2572492	27-04-93
		CA-A- 2119561	01-04-93
		EP-A- 0605534	13-07-94
		FI-A- 941439	28-03-94
		PT-A- 100880	31-05-94
US-A-5224441	06-07-93	AU-A- 2572492	27-04-93
		CA-A- 2119561	01-04-93
		EP-A- 0605534	13-07-94
		FI-A- 941439	28-03-94
		PT-A- 100880	31-05-94
		WO-A- 9306258	01-04-93
US-A-5041303	20-08-91	NONE	
EP-A-0545856	09-06-93	CH-A- 684069	15-07-94
		CA-A- 2083557	30-05-93